

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001544

International filing date: 16 February 2005 (16.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 008 201.4
Filing date: 18 February 2004 (18.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 16 March 2005 (16.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 008 201.4

Anmeldetag: 18. Februar 2004

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung füllstoffhaltiger Schaumstoffplatten

IPC: C 08 J, B 29 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. Februar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Wehner

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffbahnen oder -platten auf Basis eines Polymeren ausgewählt aus Polysulfonen, Polyetherimiden, Polyetherketonen und Styrolpolymeren, durch Extrusion einer Schmelze, die das Polymer und ein Treibmittel enthält, und anschließendes Verschäumen dieser Schmelze,

dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelze außerdem 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, eines Füllstoffs enthält, der ausgewählt ist aus

- A) einem faserförmigen Füllstoff A,
B) einem partikelförmigen, von Graphit verschiedenen Füllstoff B

und deren Mischungen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Styrolpolymere ausgewählt sind aus kautschukfreiem Polystyrol, schlagzähem Polystyrol, Styrol-Acrylnitril-Copolymer (SAN), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS) und Acrylnitril-Styrol-Acrylester-Copolymer (ASA).

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als faserförmigen Füllstoff A, Glasfasern verwendet.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Faserlänge des faserförmigen Füllstoffs A vor dem Vermischen mit dem Polymer 0,1 bis 10 mm beträgt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Faserdurchmesser des faserförmigen Füllstoffs A vor dem Vermischen mit dem Polymer 2 bis 40 μm beträgt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass der partikelförmige Füllstoff B ausgewählt ist aus Calciumcarbonat, Calciumsulfat und Talkum.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Teilchendurchmesser des partikelförmigen Füllstoffs B vor dem Vermischen mit dem Polymer 0,1 bis 1000 μm beträgt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Treibmittelmenge 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen das Polymere, beträgt.

2

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polymer eine Mischung aus zwei Polymeren I und II verwendet, wobei das Polymer I keinen Füllstoff enthält, und das Polymer II den faserförmigen Füllstoff A, oder den partikelförmigen Füllstoff B, oder deren Mischungen, enthält.

5

10. Schaumstoffbahnen oder -platten, erhältlich nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9.

10

11. Schaumstoffbahnen oder -platten nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Dichte von 15 bis 200 g/l aufweisen, bestimmt nach DIN EN 826.

Verfahren zur Herstellung füllstoffhaltiger Schaumstoffplatten

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffbahnen oder –platten auf Basis eines Polymeren ausgewählt aus Polysulfonen, Polyetherimiden, Polyetherketonen und Styrolpolymeren, durch Extrusion einer Schmelze, die das Polymer und ein Treibmittel enthält, und anschließendes Verschäumen dieser Schmelze,
- 10 dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelze außerdem 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, eines Füllstoffs enthält, der ausgewählt ist aus

- A) einem faserförmigen Füllstoff A,
B) einem partikelförmigen, von Graphit verschiedenen Füllstoff B

15 und deren Mischungen.

Außerdem betrifft die Erfindung die nach dem Verfahren erhältlichen Schaumstoffbahnen oder –platten.

20 Schaumstoffe aus Polymeren werden beispielsweise durch Verschäumen treibmittelhaltiger Partikel erhalten. Beispielsweise wird im sog. Suspensionsverfahren zur Herstellung von EPS (expandierbarem Polystyrol) Styrol in Suspension unter Mitverwendung eines Treibmittels polymerisiert, wodurch man treibmittelhaltige Polystyrolpartikel erhält. Diese können zum fertigen Schaumstoff (Partikelschaumstoff) verschäumt werden, indem man sie in geschlossenen Formen mit Wasserdampf behandelt, wodurch die Partikel expandieren und miteinander verschweißen.

30 Beim Extrusionsverfahren zur Herstellung von EPS wird das Polymer mit einem Nukleierungsmittel – es ermöglicht das Schäumen und bewirkt, dass bei der Expansion des treibmittelhaltigen Polymers ein feinzelliger Schaum entsteht – versehen und danach in einem Extruder unter Aufschmelzen mit einem Treibmittel vermischt, das dem Extruder zugeführt wird. Die treibmittelhaltige Schmelze wird mittels einer unter Überdruck betriebenen Unterwassergranulierung ausgepresst und granuliert, sodass sie nicht schäumt. Das erhaltene treibmittelhaltige Granulat wird zu einem Partikel-schaumstoff expandiert.

40 Mit dem Extrusionsverfahren kann man den Schaumstoff auch unmittelbar herstellen, beispielsweise XPS (expandiertes Polystyrol). Dazu stellt man die treibmittelhaltige Schmelze im Extruder her wie beschrieben, presst sie jedoch unmittelbar an die freie Atmosphäre aus. Dabei schäumt der Schmelzestrang zum fertigen Schaumstoff auf, wobei er üblicherweise direkt zu einer Schaumstoffbahn geformt wird, die anschließend zu Platten zerschnitten wird.

Die EP-A 1 002 829 beschreibt die Herstellung feststoffhaltiger teilchenförmiger, expandierbarer Styrolpolymerisate (EPS) in Suspension und in Gegenwart von 1 bis 25 Gew.-% Graphitpartikeln, Glasfasern, Silikaten, Metallpigmenten oder Metalloxiden als Feststoff.

In der älteren, nicht vorveröffentlichten Anmeldung DE Az. 10358786.1 werden Partikelschaumformteile beschrieben, die erhalten werden durch Verschweißen von vorgeschäumten Schaumpartikeln aus expandierbaren, füllstoffhaltigen Polymergranulaten. Als Polymere werden u.a. Styrolpolymere, Polyethersulfone und Polyetherketone, und als Füllstoffe u.a. Silikate, Glaskugeln, Zeolithe, Metalloxide, -carbonate, -hydroxide, -sulfate, und Glasfasern in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, genannt. Außerdem wird die Herstellung der expandierbaren Granulate durch Extrusion mit einem Treibmittel und Unterwassergranulierung beschrieben.

Die DE-A 42 07 057 beschreibt ein Verfahren zum Aufschäumen hochschmelzender aromatischer Kunststoffe, z.B. Polyetherimide, Polyethersulfone, etc. zu Schaumstoffbahnen nach dem Extrusionsverfahren, wobei die Schmelze vor dem Verschäumen noch im Extruder auf bestimmte Weise abgekühlt werden muss. Füllstoffe werden nicht erwähnt.

Die EP-A 1 333 051 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffbahnen aus einem Polysulfon oder einem Polyethersulfon durch Extrusion mit einem Treibmittel und Auspressen an die freie Atmosphäre. Füllstoffe werden nicht erwähnt.

In der älteren, nicht vorveröffentlichten Anmeldung DE Az. 10321787.8 wird ein Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffplatten aus Styrol-Acrylnitril-Copolymeren durch Extrusion mit einem Treibmittel und anschließendem Verschäumen beschrieben. Füllstoffe werden nur in allgemeiner Form und ohne Mengenangabe erwähnt.

Der WO 03/018678 ist ein Verfahren zur Herstellung von offenzelligen Schaumstoffplatten durch Extrusion einer Styrolpolymerisat-Schmelze mit einem Treibmittel zu entnehmen. Als Füllstoff werden lediglich Kohlenstoffpartikel, z.B. Graphit, in Mengen von 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Styrolpolymerisat, erwähnt.

Die ältere, nicht vorveröffentlichten Anmeldung DE Az. 10307736.7 beschreibt einen Schaumstoff aus einem hochtemperaturbeständigen Kunststoff (u.a. Polyetherimide, Polysulfone, Polyetherketone) durch Extrusion mit einem Treibmittel und Auspressen an die freie Atmosphäre. Die gewünschte Offenzelligkeit des Schaums kann u.a. durch Zugabe pulverförmiger Feststoffe in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Polymermasse, erzielt werden. Als pulverförmige Feststoffe werden nur Graphit, bzw. Graphit zusammen mit Talkum oder anderen Feststoffen, erwähnt.

Für bestimmte Anwendungen von Schaumstoffplatten ist die Druckfestigkeit des Schaumstoffs von entscheidender Bedeutung, beispielsweise bei der Perimeterdämmung (Dämmung mit Kontakt zum Erdreich, z.B. an Kelleraußenseiten) oder falls die gedämmte Fläche begehbar sein soll (z.B. Umkehrdächer, d.h. Dächer mit außenliegender Dämmung). Auch bei hochtemperaturbeständigen Schäumen, die druckfest sein müssen, weil die Dämmung zugleich als Schutz vor mechanischen Einwirkungen oder als Gehäuse dient, ist eine ausreichende Druckfestigkeit erwünscht. Solche Anwendungen sind z.B. isolierende Platten bzw. daraus erhältliche Formteile als Dämmung oder Gehäuse von Motoren, sonstigen Maschinen oder Rohrleitungen für heiße Medien.

Die Druckfestigkeiten der Schaumstoffe des Standes der Technik reichen für diese Anwendungen nicht in allen Fällen aus.

Außerdem ist das Brandverhalten der bekannten Schaumstoffe nicht optimal. Beispielsweise können unter ungünstigen Bedingungen Brand- und Rauchgase von hoher Dichte entstehen. Hohe Dichte bedeutet in diesem Fall, dass das Rauchgas viele Schwebstoffe (Feststoff- bzw. Flüssigkeitspartikel) pro Volumeneinheit enthält. Um Personenschäden zu vermeiden, wären jedoch Rauchgase geringer Dichte vorteilhaft.

Es bestand die Aufgabe, den geschilderten Nachteilen abzuhelpfen. Insbesondere sollte ein Verfahren bereitgestellt werden, mit dem sich Schaumstoffbahnen bzw. -platten mit verbesserter Druckfestigkeit herstellen lassen.

Außerdem sollten die Schaumstoffplatten ein verbessertes Brandverhalten zeigen. Insbesondere sollten die entstehenden Rauchgase eine geringere Dichte (weniger Schwebstoffe pro Volumeneinheit) aufweisen. Idealerweise sollten die Platten beide Eigenschaften erfüllen, also eine verbesserte Druckfestigkeit, und Rauchgase geringerer Dichte, zeigen.

Schließlich sollten sich mit dem Verfahren so unterschiedliche Polymere wie einerseits hochtemperaturbeständige Kunststoffe, insbesondere Polysulfone, Polyetherimide und Polyetherketone, andererseits übliche Styrolpolymere, zu Schaumstoffplatten mit den genannten vorteilhaften Eigenschaften verarbeiten lassen.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren und die danach erhältlichen Schaumstoffbahnen bzw. -platten, gefunden. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Nachfolgend werden die Einsatzstoffe beschrieben. Die Schaumstoffbahnen bzw. -platten (nachfolgend zusammenfassend als Platten bezeichnet) werden aus einem Polymeren hergestellt, das ausgewählt ist aus Polysulfonen, Polyetherimiden, Polyetherketonen und Styrolpolymeren.

Als Polysulfone sind alle Polymere geeignet, deren Wiederholungseinheiten durch Sulfongruppen $-\text{SO}_2-$ verknüpft sind, insbesondere Polymere der folgenden allgemeinen Formeln 1 bis 4:

5



10



15

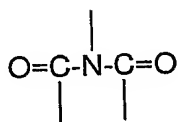
wobei R' Alkyl oder Aryl, R Aryl, insbesondere Phenyl, und n die Anzahl der Wiederholungseinheiten, bedeuten. Formel 2 stellt das eigentliche Polysulfon (PSU) dar. Zu den geeigneten Polysulfonen zählen insbesondere die Polyarylsulfone, Polyphenylensulfone (PPSU), Polyethersulfone (PES) und Polyarylethersulfone. Die Formeln 3 und 4 illustrieren Polyarylethersulfone. Alle diese Polysulfone sind geeignet.

20

Die Erweichungstemperaturen der Polysulfone betragen in der Regel etwa 180 bis 230°C. Geeignete Polysulfone sind bekannt und handelsüblich, beispielsweise als Polysulfon Ultrason® S von BASF, oder das Polyethersulfon Ultrason® E von BASF

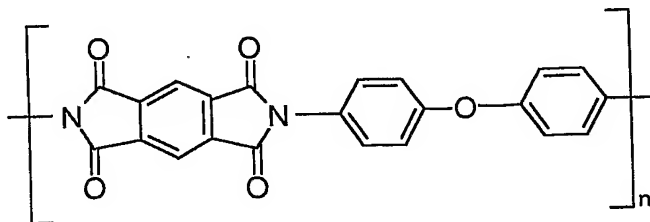
25

Als Polyetherimide (PEI) sind Polymere geeignet, deren Hauptketten aus über Ethergruppen $-\text{O}-$ und Imid-Gruppen

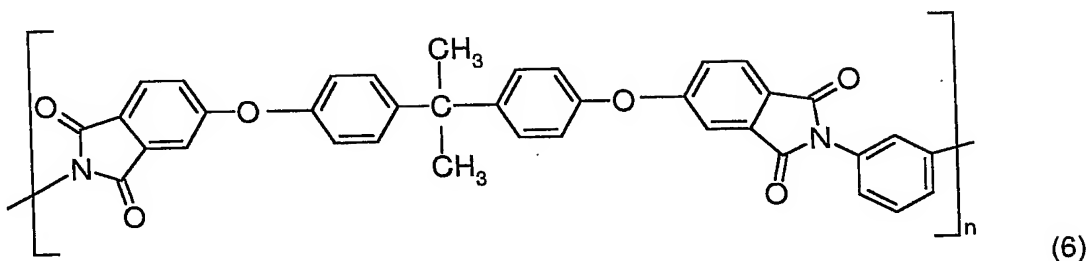


30

verknüpften aromatischen Ringen aufgebaut sind, beispielsweise solche der Formeln 5 bzw. 6

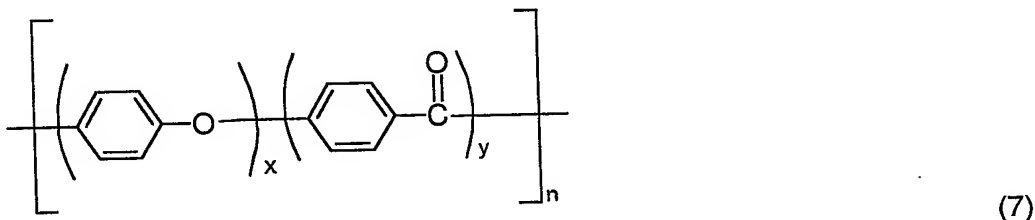


(5)



Die Erweichungstemperaturen der Polyetherimide betragen in der Regel etwa 200 bis 230°C. Geeignete Polyetherimide sind bekannt und handelsüblich, beispielsweise als Ultem® von GE Plastics oder Vespel® von DuPont.

Als Polyetherketone sind alle Polymere geeignet, deren Wiederholungseinheiten (Phenylenreste) über Ethergruppen $-O-$ und Ketogruppen $-C=O$ verknüpft sind. Sie weisen die Formel 7



auf und werden auch als Polyaryletherketone (PAEK) bezeichnet. Produkte mit $x = y = 1$ werden als eigentliche Polyetherketone (PEK), solche mit $x = 2, y = 1$ als Polyetheretherketone (PEEK), solche mit $x = 1, y = 2$ als Polyetherketonketone (PEKK) und solche mit $x = y = 2$ als Polyetheretherketonketone (PEEKK), bezeichnet. Alle diese Polyetherketone sind geeignet.

Die Erweichungstemperaturen der Polyetherketone betragen in der Regel etwa 210 bis 350°C. Geeignete Polyetherketone sind bekannt und handelsüblich, beispielsweise als Ultrapak® von BASF.

Als Styrolpolymere sind Polymere von Styrolverbindungen (vinylaromatischen Monomeren) geeignet, beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Ethylstyrol, tert.-Butylstyrol, Vinylstyrol, Vinyltoluol, 1,2-Diphenylethylen, 1,1-Diphenylethylen oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt wird Styrol eingesetzt.

Die Styrolpolymere können Homopolymere sein, beispielsweise (kautschukfreies) Polystyrol (GPPS, general purpose polystyrene), oder Copolymere. Als Comonomere, die in diesen Copolymeren enthalten sind, eignen sich z.B. Nitrilverbindungen wie Acrylnitril oder Methacrylnitril; Diene wie 1,3-Butadien (kurz: Butadien), 1,3-Pentadien, 1,3-

Hexadien, 2,3-Dimethylbutadien, Isopren oder Piperylen; Acrylate, insbesondere C₁₋₁₂-Alkylacrylate wie n- oder tert.-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, und die entsprechenden Methacrylate, wie Methylmethacrylat (MMA). Weitere geeignete Comonomere nennt die DE-A 196 33 626 auf Seite 3, Zeilen 5-50 unter M1 bis M10.

5

Die Menge der Comonomere beträgt üblicherweise 1 bis 99, bevorzugt 5 bis 95 und besonders bevorzugt 5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Styrolcopolymer.

10

Besonders geeignete Comonomere sind Acrylnitril, Butadien und n-Butylacrylat. Ein bevorzugtes Styrolcopolymer ist schlagzähes Polystyrol (HIPS, high impact polystyrene). Es enthält üblicherweise als Kautschukphase einen Butadienkautschuk, der in einer Hartmatrix aus Styrolpolymer, z.B. Polystyrol, dispergiert ist. Der Butadienkautschuk kann beispielsweise Polybutadien oder ein Styrol-Butadien-Blockcopolymer sein, wobei letzteres z.B. ein Zweiblockcopolymer S-B, Dreiblockcopolymer S-B-S oder Vielblockcopolymer, mit linearem, gepfropften oder sternförmigem Aufbau, sein kann (S = Styrolblock, B = Butadienblock). Styrol-Butadien-Blockcopolymer sind auch als solche, d.h. ohne eine Styrolhartmatrix, als Styrolcopolymer geeignet.

15

20

Ein weiteres bevorzugtes Styrolcopolymer ist Styrol-Acrylnitril-Copolymer (SAN). Üblicherweise beträgt der Acrylnitrilgehalt 5 bis 50, bevorzugt 10 bis 40 und besonders bevorzugt 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das SAN.

25

30

Als Styrolcopolymer bevorzugt sind außerdem Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS). Acrylnitril-Styrol-Acrylester-Copolymer (ASA) und Acrylnitril-EP(D)M-Styrol-Copolymer (AES). Bevorzugte ABS-Copolymere enthalten als Kautschukphase einen Butadienkautschuk, bevorzugt Polybutadien, dispergiert in einer Hartmatrix aus Styrol-Acrylnitril-Copolymer. Üblicherweise ist der Kautschuk mit Styrol und Acrylnitril gepfropft, um die Anbindung der Kautschukphase an die Hartmatrix zu verbessern. Die bevorzugten Copolymere ASA und AES sind analog aufgebaut; ASA enthält statt des Butadienkautschuks einen Acrylester-Kautschuk, beispielsweise aus n-Butylacrylat. Bei AES wird ein Kautschuk aus EPM (Ethylen-Propylen-Monomer) oder aus EPDM (Ethylen-Propylen-Dienmonomer) verwendet.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens sind die Styrolpolymere ausgewählt aus kautschukfreiem Polystyrol, schlagzähem Polystyrol, Styrol-Acrylnitril-Copolymer (SAN), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS) und Acrylnitril-Styrol-Acrylester-Copolymer (ASA).

40

Die genannten Styrolpolymere sind bekannt und handelsüblich, beispielsweise als Polystyrol®, Luran® (SAN), Terluran® (ABS) bzw. Luran® S (ASA), alle von BASF.

Als Treibmittel eignen sich die üblichen inerten Gase wie Kohlendioxid (CO₂), Stickstoff oder Argon; Wasser; aliphatische C₃-C₆-Kohlenwasserstoffe, wie Propan, Butan, Pen-

- tan oder Hexan (jeweils alle Isomere, z.B. n- oder iso-); aliphatische Alkohole oder aliphatische Ketone mit einem Siedepunkt zwischen 56 und 100°C, beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Aceton oder Methylethylketon (2-Butanon); aliphatische Ester, wie Methyl- oder Ethylacetat; halogenierte, insbesondere fluorierte Kohlenwasserstoffe wie 1,1,1,2-Tetrafluorethan (R 134a) oder 1,1-Difluorethan (R 152a); oder chemische Treibmittel, beispielsweise Azo- bzw. Diazoverbindungen, die beim Erhitzen Gase freisetzen. In vielen Fällen sind Treibmittelmischungen, die zwei oder mehr der vorgenannten Treibmittel enthalten, besonders geeignet.
- 10 Besonders bevorzugt werden halogenfreie Treibmittel, insbesondere Wasser, CO₂, isobutan, Aceton und Ethanol eingesetzt. Dabei kann man für Platten auf Basis von Polysulfonen, Polyetherimiden oder Polyetherketonen ganz besonders bevorzugt eine Treibmittelmischung aus Wasser und Aceton, und für Platten auf Basis von Styrolpolymeren eine Mischung aus Wasser und CO₂, verwenden.
- 15 Ein Vorteil bei der Verwendung von Mischungen aus Wasser und einem anderen Treibmittel ist, dass leicht brennbare Flüssigkeiten bei hohen Temperaturen, wie sie zur Schäumung der Polysulfone, Polyetherimide oder Polyetherketone erforderlich sind, nur in geringen Mengen eingesetzt werden und somit das Sicherheitsrisiko herabgesetzt wird.
- 20 Die Treibmittelmenge richtet sich nach der gewünschten Dichte der Schaumstoffplatten. In der Regel wird das Treibmittel der Polymerschmelze in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 3 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Polymere und gerechnet als Summe aller Treibmittel, zugesetzt.
- 25 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man ein Nukleierungsmittel (Keimbildner) mitverwenden, um die Zellzahl des Schaums zu steuern. Nukleierungsmittel bewirken die Entstehung einer großen Zahl von Poren am Beginn des Schäumprozesses und tragen zu einer feinen und gleichmäßigen Porenstruktur bei. Eine Vielzahl von Zusatzstoffen kann dabei als Nukleierungsmittel dienen, beispielsweise feinteilige, unter den Verfahrensbedingungen unschmelzbaren Feststoffe, wie Silicagel, Talkum, Kreide, Schichtsilikate, Metallcarbonate und -hydrogencarbonate, Ruß, Graphit, Bornitrid, Azo-
- 30 verbindungen, Kieselsäuren wie Aerosil® von Degussa, Aluminiumnitrid, Aluminiumsilicate, Calciumsulfat, Glimmer, Nanopartikel aus z.B. Glas, und Wollastonit.
- 35 Auch feste Zusätze, die an sich als Flammenschutzmittel der Verbesserung der Brandbeständigkeit dienen, beispielsweise Zinkborat, können als Nukleierungsmittel wirken, ebenso die bereits erwähnten inerten Gase wie Stickstoff oder Edelgase. Letztere können unter hohem Druck (z.B. 60 bis 250 bar absolut) in die Polymerschmelze eingemischt werden. Außerdem als Nukleierungsmittel geeignet sind chemische Treibmittel (bevorzugt in kleinen Mengen) wie Natriumhydrogencarbonat und Citronensäure, im Handel erhältlich beispielsweise als Hydrocerol® CF von Clariant.
- 40

Falls ein Nukleierungsmittel verwendet wird, beträgt die Menge üblicherweise 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Polymere.

- 5 Erfindungsgemäß enthält die Schmelze 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, eines Füllstoffs, der ausgewählt ist aus einem faserförmigen Füllstoff A, einem partikelförmigen, von Graphit verschiedenen Füllstoff B, und Mischungen der Füllstoffe A und B.
- 10 Als faserförmige Füllstoffe A eignen sich alle Fasern, die bei den in der Polymer-schmelze herrschenden Temperaturen nicht schmelzen. Geeignet sind organische Fasern, z.B. Fasern aus Flachs, Hanf, Ramie, Jute, Sisal, Baumwolle, Cellulose oder Aramid, sowie – bevorzugt – anorganische Fasern, insbesondere Kohlenstofffasern, Glasfasern und faserförmige Silicate wie Wollastonit oder Asbest.
- 15 Die Verwendung von Glasfasern als faserförmigem Füllstoff A ist besonders bevorzugt. Sie können z.B. als Kurzglasfasern, oder auch in Form von Glasgeweben, Glasmatten oder Glasseidenrovings (Endlossträngen) verwendet werden. Falls erforderlich zerteilt man die Glasgewebe, -matten bzw. -rovings vor dem Einmischen in die Polymer-
- 20 schmelze. Auch die Verwendung von Schnittglas ist möglich.
- Die faserförmigen Füllstoffe, insbesondere die Glasfasern, können zur besseren Ver-träglichkeit mit dem Polymeren mit einer Schlichte und/oder einem Haftvermittler aus-gerüstet, oder hydrophobiert sein.
- 25 Bevorzugt beträgt die mittlere Faserlänge des faserförmigen Füllstoffs A vor dem Ver-mischen mit dem Polymer 0,1 bis 10 und insbesondere 1 bis 4 mm. Der mittlere Faser-durchmesser des faserförmigen Füllstoffs A beträgt vor dem Vermischen mit dem Po-lymer bevorzugt 2 bis 40, insbesondere 5 bis 25 µm.
- 30 Besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis von mittlerer Faserlänge zu mittlerem Fa-serdurchmesser vor dem Vermischen mit dem Polymer 5000 : 1 bis 4 : 1, insbesondere 100 : 1 bis 10 : 1.
- 35 Durch das Einarbeiten des Füllstoffs in das Polymer können sich die genannten Faser-längen bzw. –durchmesser verändern, weshalb vorstehend die Längen bzw. Durch-messer vor dem Vermischen mit dem Polymer angegeben sind. Beispielsweise können die im Extruder auftretenden Scherkräfte den Füllstoff zerteilen oder agglomerieren. Dies gilt auch für den weiter unten beschriebenen partikelförmigen Füllstoff B und des-
- 40 sen Teilchendurchmesser.

Die Menge des faserförmigen Füllstoffs A beträgt erfindungsgemäß 1 bis 50, bevorzugt 2 bis 40 und besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Polymer.

- 5 Als partikelförmige Füllstoffe B eignen sich alle Partikel, die bei den in der Polymer-schmelze herrschenden Temperaturen nicht schmelzen. Die Partikel können z.B. kugelförmig oder plättchenförmig sein, oder eine unregelmäßige Form aufweisen. Sie können „massiv“ sein oder atomare bzw. makroskopische innere Hohlräume aufweisen, z.B. Zeolithe oder Hohlkugeln.

- 10 Geeignete partikelförmige Füllstoffe B sind beispielsweise natürliche oder synthetische Calciumcarbonate (z.B. Kreide, Dolomit); Magnesiumcarbonate; Erdalkalisulfate wie Calciumsulfat oder Bariumsulfat bzw. Schwerspat; Silicate wie Glaskugeln oder -pulver, Talkum bzw. Talk, Kaolin, Glimmer (Mica, z.B. Muskovit), Feldspäte wie Nephelin, Zeolithe, Bentonite, Smektit, Wollastonit, Asbest oder andere Silicate des Aluminiums, Calciums oder Magnesiums; Quarzmehl sowie natürliche und synthetische Kieselsäuren bzw. Kieselerden (Silica), insbesondere pyrogene Kieselsäuren wie z.B. Aerosil® von Fa. Degussa; Metalloxide wie Aluminiumoxid (Tonerde) oder Zirkoniumoxid; Metallhydroxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid; Metallnitride wie Aluminiumnitrid; Metallflocken oder -plättchen z.B. aus Aluminium oder Bronze, Siliziumcarbid; und Aluminiumdiborid. Erfindungsgemäß ist Graphit als partikelförmiger Füllstoff ausgeschlossen.

- 25 Bevorzugt ist der partikelförmige Füllstoff B ausgewählt aus Calciumcarbonat, Calciumsulfat und Talkum.

- 30 Bevorzugt beträgt der mittlere Teilchendurchmesser des partikelförmigen Füllstoffs B vor dem Vermischen mit dem Polymer 0,1 bis 1000, besonders bevorzugt 0,2 bis 300 µm. Bei nicht kugelförmigen Partikeln, z.B. Plättchen, ist mit Teilchendurchmesser die größte Längenausdehnung gemeint.

- 35 Bei plättchenförmigen bzw. scheibenförmigen Partikeln, z.B. Talkum, beträgt das Aspektverhältnis (Durchmesser des Plättchens/Dicke des Plättchens) vor dem Vermischen mit dem Polymer üblicherweise 1000 : 1 bis 1 : 1, insbesondere 100 : 1 bis 2 : 1. Bei nicht plättchenförmigen Partikeln ist mit diesem Aspektverhältnis das Verhältnis von größter zu kleinster Längenausdehnung gemeint.

- 40 Die Menge des partikelförmigen Füllstoffs B beträgt erfindungsgemäß 1 bis 50, bevorzugt 2 bis 40 und besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Polymer.

Als Füllstoff ist außerdem niedrigschmelzendes Glas geeignet. Dabei handelt es sich beispielsweise um ein Alkali-Zink-Phosphat-Glas mit einer Glasübergangstemperatur

von ca. 275°C, wie es im Handel z.B. als CortemTM von Corning erhältlich ist. Je nachdem, ob das niedrigschmelzende Glas in Form von Fasern oder Partikeln eingesetzt wird, zählt es zu den faserförmigen Füllstoffen A bzw. zu den partikelförmigen Füllstoffen B.

5

Die im Einzelfall erforderliche Menge an Füllstoff A bzw. B richtet sich u.a. nach den gewünschten mechanischen Eigenschaften der Schaumstoffplatte, beispielsweise nach der gewünschten Druckfestigkeit, und nach dem Brandverhalten, z.B. nach der Rauchgasdichte, die im Brandfall eingehalten werden soll, und lässt sich durch Vorversuche ermitteln.

10

Je nach Art und Menge des verwendeten Füllstoffs kann man Haftvermittler wie Maleinsäureanhydrid-modifizierte Styrolcopolymere, epoxidgruppenhaltige Polymere, Organosilane oder Styrolcopolymere mit Isocyanat- oder Säuregruppen mitverwenden. Diese Haftvermittler können die Anbindung des Füllstoffes an die Polymermatrix und damit die mechanischen Eigenschaften der Schaumstoffplatten verbessern.

15

Bei der Herstellung der Schaumstoffplatten kann man außerdem übliche Additive (Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel) in der für diese Stoffe üblichen Mengen mitverwenden, z.B. Gleit- oder Entformungsmittel, Farbmittel wie z.B. Pigmente oder Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung oder Antistatika, sowie andere Additive, oder deren Mischungen.

20

Es versteht sich, dass auch Mischungen der genannten Einsatzstoffe – Polymere, Treibmittel, Nukleierungsmittel, Füllstoffe, Haftvermittler, Additive, etc. – verwendet werden können. In diesem Fall beziehen sich die obigen Mengenangaben auf die Summe der jeweiligen Einsatzstoffe.

25

Nach den Einsatzstoffen wird nunmehr das Verfahren beschrieben. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Schmelze extrudiert, die das Polymer, das Treibmittel und erfindungsgemäß den Füllstoff A und/oder B, enthält. Üblicherweise führt man das Polymer als Feststoff, z.B. als Granulat oder Pulver, einem Extruder zu und das Polymer wird im Extruder aufgeschmolzen, jedoch kann man auch vorab eine Polymerschmelze herstellen und diese dem Extruder zuführen.

30

35

In den Extruder wird außerdem – meist unter Überdruck – das Treibmittel eindosiert. Bevorzugt dosiert man es in die Polymerschmelze, jedoch kann man es auch dem festen Polymer zufügen und der Extruder schmilzt das Polymere auf. In jedem Falle entsteht eine weitgehend homogene Mischung von Polymer und Treibmittel.

40

Außerdem führt man dem Extruder den Füllstoff zu. Er wird im Extruder gleichmäßig mit der Schmelze vermischt, jedoch üblicherweise nicht aufgeschmolzen, sodass man eine treibmittelhaltigen Schmelze mit darin dispergierten Füllstofffasern bzw. -partikeln

erhält. (Sofern man allerdings das erwähnte niedrigschmelzende Glas als Füllstoff verwendet, kann das Glas je nach Extrudertemperatur plastisch werden oder schmelzen, und der beim Abkühlen und Verschäumen einer solchen Schmelze entstehende Schaum kann beispielsweise eine Polymerphase und eine Glasphase aufweisen, die sich gegenseitig durchdringen.)

Der Füllstoff kann beispielsweise als solcher direkt dem Extruder zugeführt werden, indem er unmittelbar in den Extruder eindosiert wird, oder man kann aus dem Polymer und dem Füllstoff vorab eine Mischung (Blend) herstellen, die dann in den Extruder gegeben wird. Bestimmte derartige Mischungen von Polymer und Füllstoff sind als sog. verstärkte oder gefüllte Polymerblends handelsüblich, und man kann einen solchen handelsüblichen Blend verwenden, wenn er den gewünschten Gehalt an Füllstoff aufweist.

Sofern letzteres nicht der Fall ist, kann man den gewünschten Füllstoffgehalt der Schaumstoffplatte durch Mischen entsprechender Mengenanteile zweier Polymere bzw. Polymerblends einstellen, wobei das erste Polymer weniger, und das zweite Polymer mehr Füllstoff enthält als die gewünschte Schaumstoffplatte enthalten soll. Z.B. kann man ein füllstofffreies Polymer I mit einem füllstoffhaltigen Polymer II mischen. Beispielsweise lassen sich Platten mit 10 Gew.-% Füllstoffgehalt durch Mischen gleicher Mengen eines füllstofffreien Polymers I und eines Polymers II enthaltend 20 Gew.-% Füllstoff, herstellen. Das Mischen der Polymeren kann vorab erfolgen oder erst im Extruder, d.h. man führt beide Polymere getrennt dem Extruder zu, wo sie vermischt werden.

Demnach ist das Verfahren in einer bevorzugt Ausführungsform dadurch gekennzeichnet, dass man als Polymer eine Mischung aus zwei Polymeren I und II verwendet, wobei das Polymer I keinen Füllstoff enthält, und das Polymer II den faserförmigen Füllstoff A, oder den partikelförmigen Füllstoff B, oder deren Mischungen, enthält.

Sonstige Zusatzstoffe, beispielsweise die erwähnten Nukleierungsmittel, Haftvermittler oder Additive, werden ebenfalls dem Extruder zugeführt oder sind bereits im verwendeten Polymer enthalten.

Als Extruder können übliche Ein- oder Zweischnckenextruder verwendet werden. Dabei werden entlang des Extruders die Temperaturen, Drucke und sonstigen Betriebsbedingungen in üblicher Weise derart gewählt, dass einerseits das Polymer aufgeschmolzen und mit dem Treibmittel und dem Füllstoff gleichmäßig vermischt wird, andererseits die Schmelze am Extruderende noch so viskos ist, dass sie beim anschließenden Verschäumen einen guten Schaum bildet. Die Schneckendrehzahl und -geometrie (Gangzahl, Steigung, Gangtiefe, etc.) sollten derart gewählt werden, dass durch die entstehenden Scherkräfte die Füllstofffasern bzw. -partikel nicht oder nur im gewünschten Ausmaß zerteilt oder agglomeriert werden. Dies gilt insbesondere für

faserförmige Füllstoffe A; deren Faserlänge sich üblicherweise von einigen mm vor dem Vermischen, auf einige 100 µm im erhaltenen Polymerschaum verringert.

5 Bevorzugt setzt man eine sog. Tandemanlage ein, die aus zwei Extrudern besteht. Im ersten, sog. Aufschmelzextruder wird zunächst das Polymer bei einer Temperatur über seiner Erweichungstemperatur aufgeschmolzen, der Füllstoff zudosiert und das Treibmittel in die Schmelze eingepresst und vermischt. Im zweiten, sog. Kühlextruder kühlt man die Mischung auf eine Temperatur, bei der die Schmelzeviskosität einen guten Schaum gewährleistet.

10 Die treibmittel- und füllstoffhaltige Polymerschmelze wird anschließend verschäumt. Dies erfolgt in üblicher Weise durch Auspressen der Schmelze aus dem Extruder, wobei Umgebungsdruck und -temperatur außerhalb des Extruders so eingestellt werden, dass das Treibmittel expandiert und die Schmelze unter Verfestigung aufschäumt.

15 Umgebungsdruck und -temperatur beim Verschäumen richten sich in bekannter Weise u.a. nach der gewünschten Dichte der Schaumstoffplatten, nach Art des Polymeren sowie der Art und Menge des Treibmittels. Beispielsweise kann man bei Raumtemperatur (23°C) an die freie Atmosphäre auspressen und verschäumen.

20 In der Regel verwendet man beim Verschäumen eine entsprechend ausgestaltete Düsenplatte, z.B. eine Breitschlitzdüse, an die sich eine sog. Kalibriervorrichtung anschließt. Auf diese Weise erhält man unmittelbar eine Schaumstoffbahn, die kontinuierlich abgezogen wird. Durch die Kalibriervorrichtung lassen sich Dicke und Breite der Bahn einstellen, die anschließend zu Platten zerteilt wird.

25 Die Dicke der erhaltenen Schaumstoffplatten beträgt üblicherweise 5 bis 1000, insbesondere 10 bis 500 mm, ihre Breite in der Regel 100 bis 2000, bevorzugt 200 bis 1500 mm, und ihre Querschnittsfläche üblicherweise 10 bis 20.000 insbesondere 20 bis 7500 cm².

30 Die erhaltenen Schaumstoffplatten weisen bevorzugt eine Dichte von 15 bis 200, besonders bevorzugt 20 bis 120 g/l auf, bestimmt nach DIN EN 826.

35 Die Schaumstoffplatte wird durch die Füllstoffzugabe in der Regel feinzelliger und offenzelliger. Durch die Wahl des Treibmittels, der Schaumdichte und der Verfahrensparameter lässt sich die Offenzelligkeit variieren, und man kann in den meisten Fällen aus einem gegebenen Polymer sowohl offenzellige als auch geschlossenzellige Schäume herstellen. Die variierten Verfahrensparameter sind beispielsweise Temperatur und Druck im Extruder und die Geometrie der Düse, durch die das Extruderinhalt
40 ausgepresst wird.

In der Regel ist der Schaumstoff geschlossenzellig, d.h. es liegen diskrete Gaszellen im Schaumstoff vor, und er weist eine Offenzelligkeit von maximal 40, bevorzugt maximal

13

20 und besonders bevorzugt maximal 10 % auf, bestimmt nach DIN EN ISO 4590. Jedoch lassen sich durch geeignete Verfahrensbedingungen auch Schäume mit einer höheren Offenzelligkeit herstellen.

- 5 Die Zellgröße der Gaszellen beträgt in der Regel 5 bis 1000, bevorzugt 50 bis 500 μm , bestimmt durch Ausmessen der Zellen unter dem Lichtmikroskop.

- 10 Die Druckfestigkeit der Platten hängt naturgemäß vom verwendeten Polymeren ab. Bei Platten aus Polysulfonen, Polyetherimiden oder Polyetherketonen beträgt sie bevorzugt 0,05 bis 3, insbesondere 0,2 bis 2 N/mm^2 , bei Platten aus Styrolpolymeren bevorzugt 0,1 bis 2, insbesondere 0,15 bis 1 N/mm^2 , bestimmt nach ISO 844 bei 23°C.

- 15 Gegenstand der Erfindung sind auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Schaumstoffbahnen bzw. -platten, insbesondere solche, die eine Dichte von 15 bis 200 g/l aufweisen, bestimmt nach DIN EN 826.

- 20 Die erfindungsgemäßen Platten lassen sich je nach eingesetztem Polymer vielfältig verwenden, z.B. als Kerne für Sandwichelemente, Auftriebskörper z.B. für Wasserfahrzeuge und zur Schall- oder Wärmeisolation von Gebäuden, Maschinen oder Fahrzeugen.

- 25 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Schaumstoffplatten zeichnen sich durch eine verbesserte Druckfestigkeit aus. Außerdem ist ihr Brandverhalten verbessert, insbesondere haben entstehende Rauchgase eine geringere Dichte, jeweils verglichen mit Platten, die nach den Verfahren des Standes der Technik erhalten werden.

- 30 Überraschenderweise eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren in gleicher Weise für so unterschiedliche Polymere wie einerseits Polysulfone, Polyetherimide und Polyetherketone, also hochtemperaturbeständige Kunststoffe, und andererseits übliche Styrolpolymere.

Beispiele:

- 35 Es wurden folgende Einsatzstoffe verwendet:

- 40 PES: ein nicht füllstoffhaltiges Polyethersulfon; es wurde das Handelsprodukt Ultrason® E 2010 von BASF verwendet,
- PES-G: ein Polyethersulfon enthaltend 20 Gew.-% Glasfasern mit einer mittleren Faserlänge im Polymer von 200 μm und einem mittleren Faserdurchmesser von 15 μm ; es wurde das Handelsprodukt Ultrason® E 2010 G4 von BASF eingesetzt,

SAN: ein nicht füllstoffhaltiges Styrol-Acrylnitril-Copolymer; es wurde das Handelsprodukt Luran® 378 P von BASF verwendet,

5 SAN-G: ein Styrol-Acrylnitril-Copolymer enthaltend 35 Gew.-% Glasfasern mit einer mittleren Faserlänge im Polymer von 200 µm und einem mittleren Faserdurchmesser von 15 µm; es wurde das Handelsprodukt Luran® 378 P G7 von BASF verwendet,

10 Kreide: ein natürliches Calciumcarbonat (98 % der Teilchen < 3 µm, 82 % < 1 µm); es wurde das Handelsprodukt Hydrocarb® OG von Omya verwendet,

Talkum: Talkum mit einem mittleren Teilchendurchmesser D_{50} von 1,5 µm; es wurde das Handelsprodukt Micro-Talc IT Extra von Fa. Mondo Minerals Oy eingesetzt.

15

Man verwendete eine Tandemanlage, die aus einem Aufschmelzextruder und einem n

20 nachgeschalteten Kühlextruder bestand. Das Polymer bzw. die Polymermischung (siehe Tabelle) wurde zusammen mit dem Nukleierungsmittel Talkum bzw. dem Füllstoff Kreide kontinuierlich dem Aufschmelzextruder zugeführt. Durch eine am Aufschmelzextruder angebrachte Einlassöffnung führte man die Treibmittel (Wasser, Aceton bzw. CO₂, siehe Tabelle) kontinuierlich zu. Die treibmittelhaltige Polymerschmelze wurde im Kühlextruder auf die Schäumtemperatur (siehe Tabelle) abgekühlt und durch eine Schlitzdüse extrudiert. Die aufschäumende Schmelze wurde in einer Kalibriervorrichtung zu Schaumstoffplatten der in der Tabelle genannten Dicke bzw. Breite geformt.

25

Es wurde die Dichte der Platten nach DIN EN 826, sowie die Druckfestigkeit der Platten nach ISO 844 bei 23°C bestimmt.

30

Die Tabelle fasst die Einsatzstoffe, Schäumtemperaturen und Ergebnisse zusammen. Es bedeuten V Vergleichsbeispiel, TL. Teile und Acet. Aceton. Die Mengenangaben der Einsatzstoffe in Gew.-% beziehen sich auf die Polymerschmelze.

Tabelle: Schaumstoffplatten (es bedeutet V Vergleichsbeispiel, TI. Teile, und Acet. Aceton)

Beispiel	1V	2	3V	4	5V	6
	Polyethersulfon / Glasfaser		Styrol-Acrylnitril-Copo./ Glasfaser		Polyethersulfon / Kreide	
Einsatzstoffe und Schäumtemperatur						
Polymer [Gew.-Tl.]	100 PES	50 PES 50 PES-G	100 SAN	70 SAN 30 SAN-G	100 PES	90 PES 10 Kreide ²⁾
Talkum [Gew.-%] ¹⁾	0,1	0,1	0,2	0,2	1	—
Treibmittel [Gew.-%] ¹⁾	0,8 H ₂ O 3,0 Acet.	1,0 H ₂ O 3,0 Acet.	1,1 H ₂ O 4,2 CO ₂	1,3 H ₂ O 4,2 CO ₂	3,0 H ₂ O	1,0 H ₂ O 3,0 Acet.
Schäum- temp. [°C]	233,5	233,9	128,3	129,3	230,6	224,4
Eigenschaften der Platten						
Dicke x Breite [mm]	20 x 250	20 x 250	50 x 150	43 x 150	20 x 180	20 x 200
Füllstoff- gehalt [Gew.-%]	0	10	0	10,5	0	10
Dichte [g/l]	52,9	53,1	32,3	32,7	82,1	81,3
Druckfes- tigkeit [N/mm ²]	0,32	0,41	0,24	0,32	0,95	1,12

5 ¹⁾ bezogen auf die Polymerschmelze

²⁾ als Füllstoff

10 Die Beispiele zeigen, dass die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, glasfaserhaltigen Schaumstoffplatten aus PES (Beispiel 2), verglichen mit den nicht erfindungsgemäßen füllstofffreien PES-Platten (Beispiel 1V), bei vergleichbarer Dichte eine deutlich höhere Druckfestigkeit aufwiesen. Gleiches gilt sinngemäß für die Platten aus SAN mit und ohne Glasfasern (Beispiele 4 und 3V). Auch bei Verwendung von Kreide als partikelförmigem Füllstoff war die Druckfestigkeit der PES-Platten bei vergleichbarer Dichte höher als bei PES-Platten ohne Kreide (Beispiele 6 und 5V). Über-

raschenderweise eignete sich das Verfahren sowohl für PES als auch für SAN, und sowohl für faserförmige als auch für partikelförmige Füllstoffe.

Verfahren zur Herstellung füllstoffhaltiger Schaumstoffplatten

Zusammenfassung

- 5 Verfahren zur Herstellung von Schaumstoffbahnen oder -platten auf Basis eines Polymeren ausgewählt aus Polysulfonen, Polyetherimiden, Polyetherketonen und Styrolpolymeren, durch Extrusion einer Schmelze, die das Polymer und ein Treibmittel enthält, und anschließendes Verschäumen dieser Schmelze,
- 10 dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelze außerdem 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, eines Füllstoffs enthält, der ausgewählt ist aus
- A) einem faserförmigen Füllstoff A,
B) einem partikelförmigen, von Graphit verschiedenen Füllstoff B
- 15 und deren Mischungen.